

**DISTRIBUTED TYPE ELECTRIC FIELD LUMINOUS ELEMENT**

**Patent number:** JP4212286  
**Publication date:** 1992-08-03  
**Inventor:** MORI YOSHIHIKO; ENDO HIROSHI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- **international:** C09K11/06; H05B33/14  
- **european:**  
**Application number:** JP19910051106 19910315  
**Priority number(s):** JP19910016329 19910207; JP19910017519 19910208;  
JP19900064260 19900316

**Report a data error here**

**Abstract of JP4212286**

**PURPOSE:** To obtain an organic electro-luminescence element of good luminous efficiency and sufficient brightness at a low cost by easy manufacture, by using a luminous layer which consists of a fluorescent substance, a positive hole transfer and giving agent, and an electron transfer and giving agent. **CONSTITUTION:** In an organic electro-luminescence element furnishing a layer of an organic substance between a cathode and an anode, the layer of the organic substance is formed of a fluorescent substance, a positive hole transfer and giving agent, and an electron transfer and giving agent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-212286

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
C 0 9 K 11/06		Z 6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願平3-51106	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成3年(1991) 3月15日	(72) 発明者	森 吉彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-64260	(72) 発明者	遠藤 宏 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平2(1990) 3月16日	(74) 代理人	弁理士 渡辺 一雄
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-16329		
(32) 優先日	平3(1991) 2月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平3-17519		
(32) 優先日	平3(1991) 2月8日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 分散型電界発光素子

## (57) 【要約】

【目的】 蛍光物質と正孔移動供与剤と電子移動供与剤よりなる発光層を用いることにより、発光効率が良好で十分な輝度が得られ、安価でかつ製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子を得る。

【構成】 陽極と陰極の間に有機物からなる層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機物からなる層が蛍光物質と正孔移動供与剤と電子移動供与剤により形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に有機物からなる層を有し、これらの電極のうち少なくとも一方が透明である有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機物からなる層が、蛍光物質、陽極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に正孔を与える化合物、および陰極から注入される電子を移動し該蛍光物質に電子を与える化合物とからなることを特徴とする分散型電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、くわしくは電気信号に応じて発光する素子に関するものである。特に、本発明は、低電圧でも効率よい発光が得られ、十分な輝度を有する、有機化合物を用いたエレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。このような素子には、発光体としては、例えば単結晶アントラセンのような単結晶物質が用いられたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多い。さらに厚さを薄くすることが容易でなく、1mm程度の単結晶では発光は微弱であり、また、100ボルト以上の駆動電圧がしばしば必要であり、実用の域に達していない。

【0003】 そこで、例えばアントラセンの1μm以下の膜を得ようとする試みが蒸着法〔Thin Solid Films, 94 P. 171 (1982)〕により試みられている。ところが、十分な性能を得るには、厳しく管理された製膜条件の下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要がある。さらに発光層が精度よい薄膜として形成されているものの、キャリアーである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアーの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いいため、効率のよい発光が得られず、特に、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていないのが現状である。

【0004】 さらに、陽極と発光層の間に正孔注入層を設け、キャリアーである正孔の密度をあげることにより、高い発光効率を得られることが特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報によって知られている。これらにおいては、発光層に電子注入輸送性であり、かつ高い蛍光効率を有する物質を用いる必要がある。ところが十分満足のいく性質を持った、そのような物質は見いだされていない。

【0005】 さらに、特開昭63-264692号公報

においては、正孔注入輸送層と陰極の間に設ける発光層を、ホール及び電子の両方の注入を持続することができる単一の有機質ホスト物質と、少量の蛍光物質により構成することにより、広い範囲で発光波長を制御でき、高い発光効率を得られることが知られている。しかしながら、単一の化合物で、ホールと電子の両方の注入を十分満足のいく高い効率でおこなう化合物は見いだされていない。さらに、有機エレクトロルミネッセンス素子において、高い発光効率と十分な輝度を得るためのもうひとつの重要な過程である、正孔および電子の発光中心への輸送を単一の化合物で効率よく行なう化合物は見いだされておらず、従って、輝度、消費電力の点において満足のいく性能が得られていないのが現状である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これらの問題を解決して、高効率のエレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。すなわち、本発明は、低電圧、低電流密度でも発光効率が良好で、十分高い輝度が得られ、さらに安価でかつ製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供せんとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは有機物からなる種々の正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物および蛍光材料について鋭意検討した結果、蛍光物質と正孔移動供与剤と電子移動供与剤よりなる発光層を用いたとき高い発光効率を得られることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、正孔を注入する陽極と電子を注入する陰極との間に有機物からなる層を有し、これらの電極のうち少なくとも一方が透明である有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機物からなる層が蛍光物質、陽極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に正孔を与える化合物、および陰極から注入される電子を移動し該蛍光物質に電子を与える化合物とからなることを特徴とする分散型電界発光素子である。

【0009】 以下本発明につき詳細に説明する。本発明は、少なくとも一方が透明である陽極と陰極の間に有機物からなる層（以下、有機層と略記する）を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、蛍光物質と陽極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に正孔を与える化合物（正孔移動供与剤と略記する）と陰極から注入される電子を移動し該蛍光物質に電子を与える化合物（電子移動供与剤と略記する）よりなる有機層を発光層として用いたとき高い発光効率と十分な輝度を得られるという発見に基づいている。

【0010】 有機エレクトロルミネッセンス素子において高い発光効率と十分な輝度を得るためには、正孔および電子を効率よく電極から注入し、さらに再結合中心まで輸送する必要がある。そのため電子伝達性の蛍光物質を発光層として用い陽極との間に正孔注入輸送層を設け

3

る、あるいは正孔伝達性の蛍光物質を発光層として用い陰極との間に電子注入輸送層を設けるなど各機能層を明確に機能分離するのが今までの常識であり、これらの機能材料を混合することにより高い発光効率と十分な輝度を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られることはまったく想像できないことであった。従来のように機能分離した各層を設ける場合には、たとえば電子伝達性の発光層を用いた場合には正孔が、正孔伝達性の発光層を用いた場合には電子が発光中心まで効率よく輸送されないという欠点が生じるが、電子伝達性の化合物と正孔伝達性の化合物を混合することにより、発光中心まで効率よく電子と正孔を輸送できるためであろうと推定している。

【0011】正孔移動供与剤とは陽極から注入される正孔を発光中心である蛍光物質のところまで輸送し、さらに蛍光物質に正孔を与えるものである。このような機能を有する化合物はイオン化ポテンシャルが8 eVより小さく、 $1 \times 10^5$  V/cmの電界強度における正孔移動度が $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/V・sec以上の化合物が好ましい。正孔移動供与剤としては高分子重合体でも低分子化合物でも用いることができ、例えば以下のような化合物を挙げることができる。

【0012】高分子重合体の好ましい例としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(3, 6-ジブロム-N-ビニルカルバゾール)、2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンとジカルボン酸クロリドから得られたポリエステル、3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンハイドライドから得られる縮合ポリマー、ポリ[(N-フェニル)ベンズイミダゾール]類、ポリ(ベンズオキサゾール)類、トリフェニルアミン誘導体とジカルボン酸クロリドから得られる縮合ポリマー、ポリ(フェニルメチルシリレン)のようなポリシリレン、ポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメチルメタクリレート)などの主鎖あるいは側鎖に、下記に示すような正孔移動供与剤として用いることのできる低分子化合物を含む高分子重合体などである。

【0013】低分子化合物の好ましい例としては、2, 6, 9, 10-テトライソプロポキシアントラセンのようなアントラセン誘導体、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールなどのオキサジアゾール類、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾールなどの三級アミン類、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリンなどのピラゾリン誘導体、9-(p-ジエチルアミノステリル)アントラセンなどのステリル化合物、p-ジエチルアミノベンズアル

4

デヒド- (ジフェニルヒドラゾン) などのヒドラゾン系化合物、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタンなどのトリフェニルメタン誘導体、あるいは $\alpha$ -(4-メトキシフェニル)-4-N, N-ジフェニルアミノ-(4'-メトキシ)スチルベンなどのスチルベン系化合物、1, 1'-ジ(4, 4'-ジエトキシフェニル)-N, N'-ジ(4, 4'-ジメトキシフェニル)エナミンなどのエナミン系化合物、金属あるいは無金属フタロシアニン類、ポルフィリン系化合物などである。

【0014】これら正孔移動供与剤は一種だけで用いてもよいし、あるいは2種以上を組みあわせて用いてもよい。電子移動供与剤は陰極から注入される電子を発光中心である蛍光物質のところまで輸送し、さらに蛍光物質に電子を与えるものである。このような機能を有する化合物は電子親和力が0. 1 eVより大きい化合物が好ましい。電子移動供与剤としては低分子化合物でも高分子重合体でも用いることができ、例えば以下のような化合物を挙げることができる。

【0015】低分子化合物の好ましい例としてはアミノ基またはその誘導体を有するトリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどの各種染料及び顔料、フラバントロンなどのインダンスレン系染料、ベリノン系顔料、ベリレン系顔料、シアニン色素、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどの電子受容体、環上に電子吸引性置換基を有する金属あるいは無金属フタロシアニン類、環上にピリジル基、キノリル基、キノキサリル基などを有するポルフィリン類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、1, 4-ジフェニルプタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニルプタジエンなどのジアリールプタジエン類、4, 4'-ビス[5, 7-ジ(tert-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)]スチルベン、4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、トランス-スチルベンなどのスチルベン誘導体、2, 5-ビス[5, 7-ジ(tert-ベンチル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフエン、2, 5-ビス[5, 7-ジ(tert-ベンチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3, 4-ジフェニルチオフエンなどのチオフエン誘導体、2, 2'-(1, 4-フェニレンジピニレン)ビスベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)ベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール誘導体、1, 4-ビス(2-メチルステリル)ベンゼン、2-(p-ジメチルアミノステリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノステリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノステリル)-3,

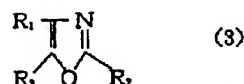
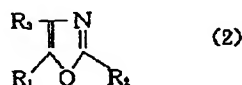
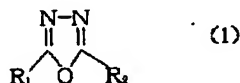
5

3'-ジメチル-3H-インドール、2-(p-ジメチルアミノステリル)ナフト[1,2-d]チアゾールなどのスチリル誘導体などを挙げることができる。

【0016】さらに他の例としては化1に示される式(1)のようなオキサジアゾール誘導体、並びに式(2)および式(3)のようなオキサゾール誘導体を挙げることができる。

【0017】

【化1】



【0018】【式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同一または異なってもよく、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピラゾリル基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、またはベンゾオキサゾリル基を表わす。これらは水酸基、シアン基、ハロゲン原子、基R<sub>4</sub>、基OR<sub>4</sub>、基O(C=O)R<sub>4</sub>により置換されていてもよい。

【0019】R<sub>4</sub>はC1~C19の直鎖状または分岐状のアルキル基、C5~C18のシクロアルキル基、C2~C4のアルケニル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピラゾリル基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基を表わす。このR<sub>4</sub>は、水酸基、シアン基、ハロゲン原子、C1~C19の直鎖状または分岐状のアルキル基、C5~C18のシクロアルキル基、C2~C4のアルケニル基、C1~C19のアルコキシ基、C1~C19のアルキルカルボニルオキシ基、C6~C12のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C2~C4のアルケニルカルボニルオキシ基により置換されていてもよい。さらにR<sub>4</sub>は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、ピリジル基、ピラゾリル基、キノリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサジアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基（これらは置換基Rを有していてもよい）により置換されていてもよい。

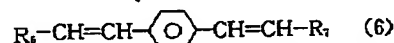
【0020】置換基Rは、水酸基、シアン基、ハロゲン

6

原子、C1~C19の直鎖状または分岐状のアルキル基、C5~C18のシクロアルキル基、C2~C4のアルケニル基、C1~C19のアルコキシ基、C1~C19のアルキルカルボニルオキシ基、C6~C12のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C2~C4のアルケニルカルボニルオキシ基を表わし、さらにはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基（これらは水酸基、シアン基、ハロゲン原子、C1~C19の直鎖状または分岐状のアルキル基、C1~C19のアルコキシ基により置換されていてもよい）を表わす。R<sub>4</sub>は、水素またはC1~C8の直鎖状または分岐状のアルキル基を意味する。】さらに他の例としては、化2に示される式(4)、式(5)および式(6)のようなビニレン化合物を挙げることができる。

【0021】

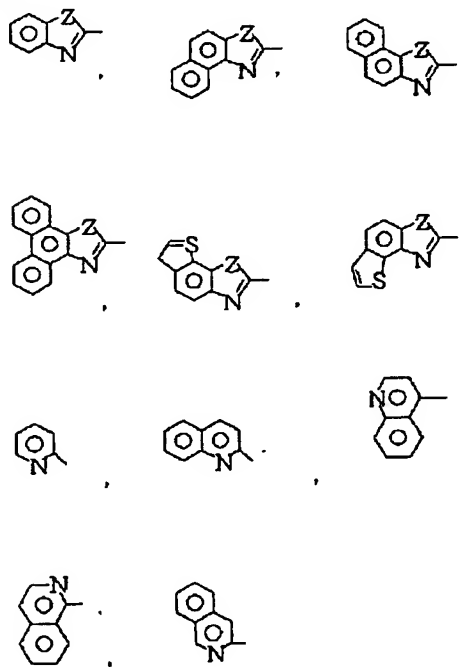
【化2】



【0022】【式中R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、同一または異なってもよく、下記化3で表わされる基を表わす。

【0023】

【化3】



【0024】（これらの水素原子は、水酸基、シアン

7

基、ハロゲン原子、C1~C8の直鎖状または分岐状のアルキル基、C1~C8のアルキルオキシ基、C1~C8のアルキルカルボニルオキシ基により複数個置換されていてもよく、Zは、O、S、Se、N-R<sub>9</sub>、C(R<sub>9</sub>)。R<sub>9</sub>のうちいずれかを表わし、R<sub>9</sub>、R<sub>9</sub>は同一または異なっているとしてもよく、C1~C8のうちの直鎖状または分岐状のアルキル基を表わす。)

R<sub>6</sub>は、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナンスレニル基、ピレニル基を表わす。

R<sub>6</sub>は、水酸基、シアン基、ハロゲン原子、C1~C8の直鎖状または分岐状のアルキル基、C1~C8のアルキルオキシ基、C1~C19のアルキルカルボニルオキシ基、C2~C4のアルケニルカルボニルオキシ基、C6~C12のシクロアルキルカルボニルオキシ基、C5~C18のシクロアルキル基、C1~C6のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、オキサゾリル基、あるいはチアゾリル基により置換されていてもよい。あるいはR<sub>6</sub>はフェニル基、フェノキシ基、ナフチル基、ナフチルオキシ基、アントリル基又はアントリルオキシ基(これらはシアン基、ニトロ基、ハロゲン原子、もしくはC1~C8の直鎖状または分岐状のアルキル基により置換されていてもよい)により置換されていてもよい。]

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>の具体例としては、例えばベンゾチアゾール系列の核、例えばベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5-tert-ブチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、ジベンゾ[e,g]ベンゾチアゾールなど。

[0025] ナフトチアゾール系列の核、例えばナフト[2,1-d]チアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、5-エチルナフト[1,2-d]チアゾール、5-tert-ブチルナフト[1,2-d]チアゾール、5-フェニルナフト[1,2-d]チアゾール、5-メトキシナフト[1,2-d]チアゾール、5-エトキシナフト[1,2-d]チアゾール、5-クロロナフト[1,2-d]チアゾール、8-エチルナフト[2,1-d]チアゾール、7-エチルナフト[2,1-d]チアゾール、8-tert-ブチルナフト[2,1-d]チアゾール、7-tert-ブチルナフト[2,1-d]チアゾール、8-メトキシナフト[2,1-d]チアゾール、7-メトキシナフト[2,1-d]チアゾール、8-フェニルナフト[2,1-d]チアゾール、7-フェニルナフト[2,1-d]チアゾール、8-ク

8

ロロナフト[2,1-d]チアゾール、7-クロロナフト[2,1-d]チアゾールなど。

[0026] チオナフテン[7,6-d]チアゾール系列の核、例えば7-メトキシチオナフテン[7,6-d]チアゾール、ベンゾオキサゾール系列の核、例えばベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,6-ジメチルベンゾオキサゾール、5-tert-ブチルベンゾオキサゾール、5-プロモベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5,6-ジメトキシベンゾオキサゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、ジベンゾ[e,g]ベンゾオキサゾールなど。

[0027] ナフトオキサゾール系列の核、例えばナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾール、5-エチルナフト[1,2-d]オキサゾール、5-tert-ブチルナフト[1,2-d]オキサゾール、5-フェニルナフト[1,2-d]オキサゾール、5-メトキシナフト[1,2-d]オキサゾール、5-エトキシナフト[1,2-d]オキサゾール、5-クロロナフト[1,2-d]オキサゾール、8-エチルナフト[2,1-d]オキサゾール、7-エチルナフト[2,1-d]オキサゾール、8-tert-ブチルナフト[2,1-d]オキサゾール、7-tert-ブチルナフト[2,1-d]オキサゾール、8-メトキシナフト[2,1-d]オキサゾール、7-メトキシナフト[2,1-d]オキサゾール、8-フェニルナフト[2,1-d]オキサゾール、7-フェニルナフト[2,1-d]オキサゾール、8-クロロナフト[2,1-d]オキサゾール、7-クロロナフト[2,1-d]オキサゾールなど。

[0028] ベンゾセレナゾール系列の核、例えばベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、6-メチルベンゾセレナゾール、5,6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-tert-ブチルベンゾセレナゾール、5-プロモベンゾセレナゾール、5-フェニルベンゾセレナゾール、4'-メトキシ-5-フェニルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5,6-ジメトキシベンゾセレナゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、6-ヒドロキシベンゾセレナゾール、ジベンゾ[e,g]ベンゾセレナゾールなど。

[0029] ナフトセレナゾール系列の核、例えばナフト[2,1-d]セレナゾール、ナフト[1,2-d]セレナゾール、5-エチルナフト[1,2-d]セレナゾール、5-tert-ブチルナフト[1,2-d]セ

レナゾール、5-フェニルナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-メトキシナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-エトキシナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、5-クロロナフト〔1, 2-d〕セレナゾール、8-エチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-エチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-tert-ブチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-tert-ブチルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-メトキシナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-メトキシナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-フェニルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-フェニルナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、8-クロロナフト〔2, 1-d〕セレナゾール、7-クロロナフト〔2, 1-d〕セレナゾールなど。

【0030】2-キノリン系列の核、例えばキノリン、6-メチルキノリン、6-フェニルキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリンなど、4-キノリン系列の核、例えばキノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、7-フェニルキノリン、8-メチルキノリンなど、1-イソキノリン系列の核、例えばイソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリンなど、3-イソキノリン系列の核、例えばイソキノリン。

【0031】3, 3-ジアルキルインドレン系列の核、例えば3, 3-ジメチルインドレン、3, 3-ジメチル-5-クロロインドレン、3, 3, 5-トリメチルインドレン、3, 3, 7-トリメチルインドレン、3, 3-ジメチル-5-フェニルインドレン、3, 3-ジメチル-ベンゾ〔e〕インドレン、3, 3-ジメチル-ベンゾ〔g〕インドレン、3, 3-ジメチル-ジベンゾ〔e, g〕インドレンなど。

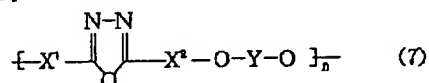
【0032】ピリジン系列の核、例えばピリジン、5-メチルピリジン、5-フェニルピリジン、5-クロロピリジンなど、ベンゾイミダゾール系列の核、例えば1-エチル-5, 6-クロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジプロモベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル(4'-エチル)-5-フェニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-アセチルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エトキシカルボニルベンゾイミダゾール、1-エチルベンゾ〔e〕ベンゾイミダゾール、1-エチルベンゾ〔g〕ベンゾイミダゾール、1-エチルジベンゾ〔e, g〕ベンゾイミダゾールなどがある。

【0033】高分子重合体としては電子移動供与剤として用いることのできる低分子化合物を主鎖あるいは側鎖に含む高分子重合体を用いることができ、例えば以下のような1, 3, 4-オキサジアゾール骨格を主鎖あるいは側鎖に含む重合体が挙げられる。オキサジアゾールの

ジハロゲン誘導体とビスフェノール誘導体から得られる化4に示される式(7)のようなポリエーテル。

【0034】

【化4】

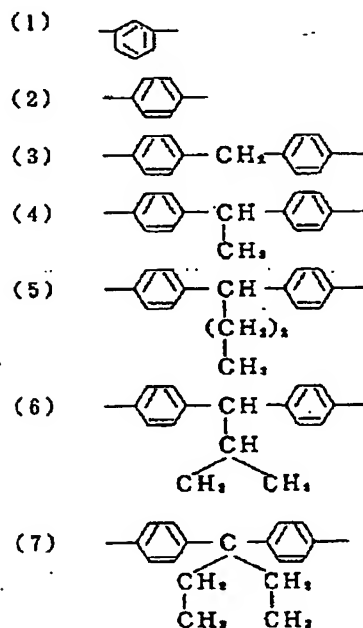


【0035】〔式中X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一又は異なっているもよく、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナンスレニレン基、ピレニレン基、ピリジレン基(これらは、シアン基、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>の直鎖状または分岐状のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキルオキシ基により置換されていてもよい)を意味し、Yは芳香族残基あるいはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル残基を意味し、nは3以上の整数を意味する。〕

Yの芳香族残基の例としては例えば以下のようなものを挙げるができる。

【0036】

【化5】



【0037】

【化6】



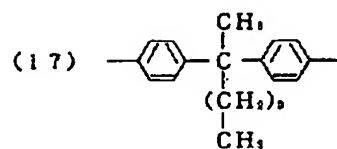
(7)

特開平4-212286

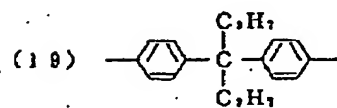
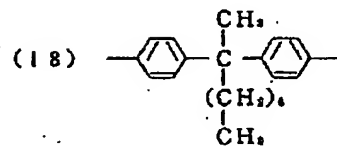
12

[0039]

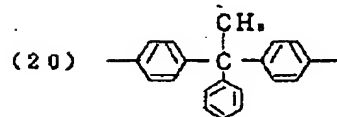
[化8]



10



20



[0040]

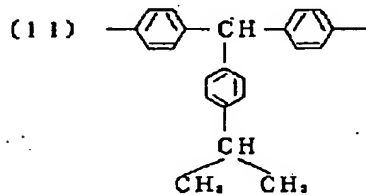
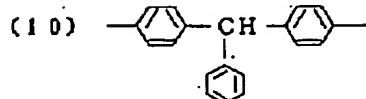
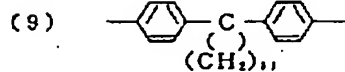
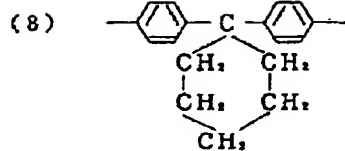
[化9]

30

40

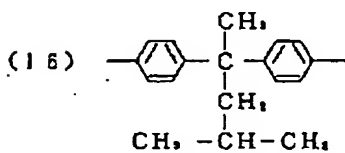
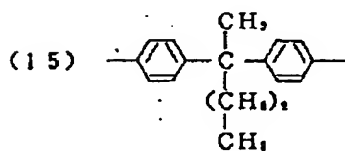
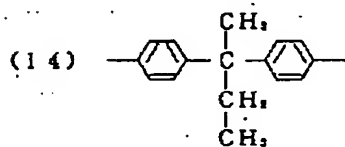
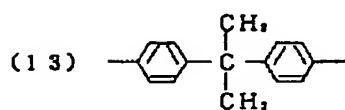
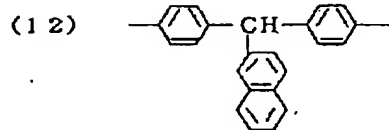
50

11



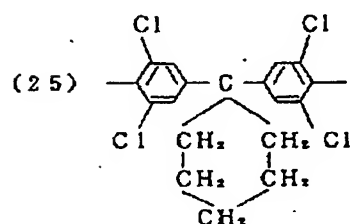
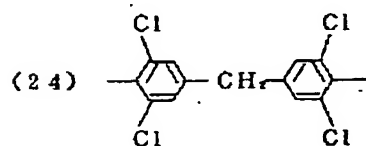
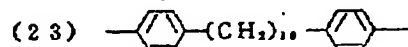
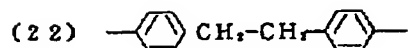
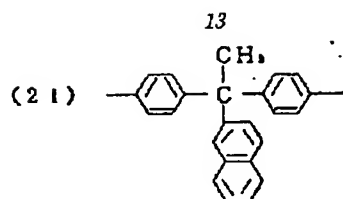
[0038]

[化7]

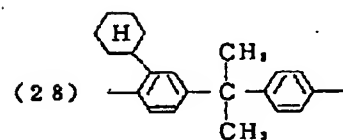
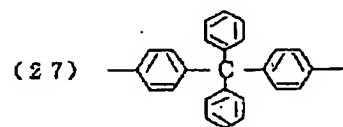
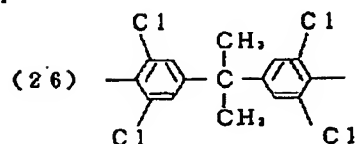


(8)

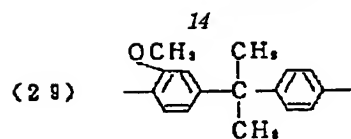
特開平4-212286



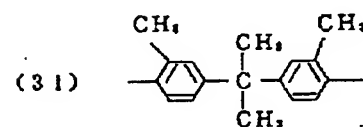
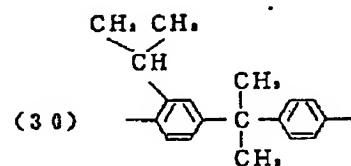
[0041]  
[化10]



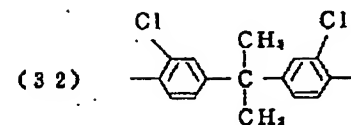
[0042]  
[化11]



10



20



[0043]  
[化12]

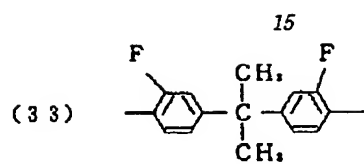
30

40

(9)

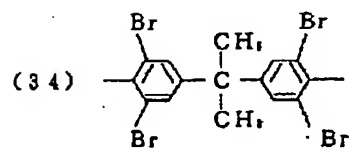
特開平4-212286

16

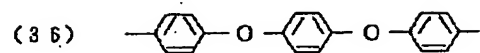
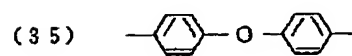


[0044]

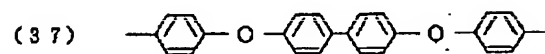
[化13]



10



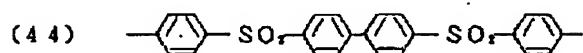
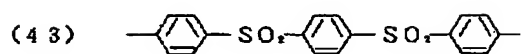
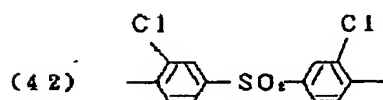
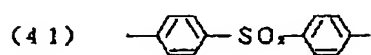
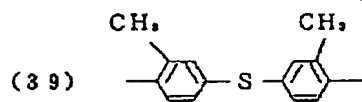
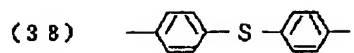
20



(10)

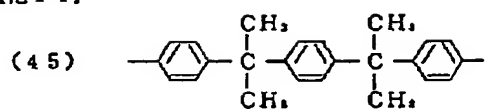
17

18



[0045]

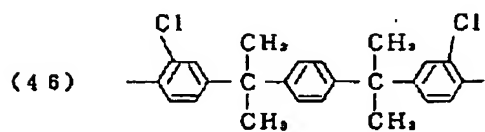
[化14]



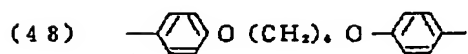
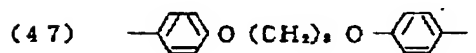
[0046]

[化15]

30

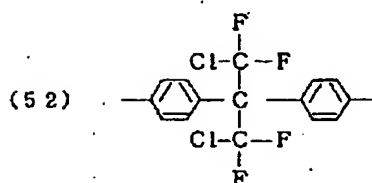
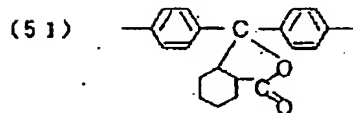
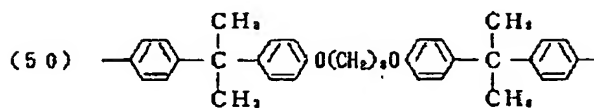
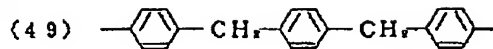


40

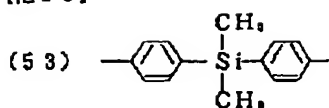


19

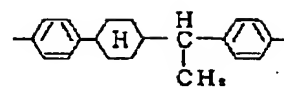
20



[0047]  
[化16]

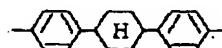


(56)

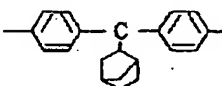


30

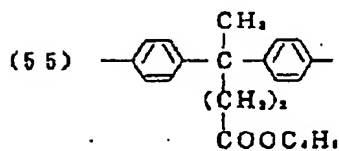
(57)



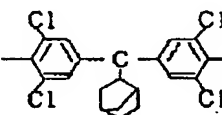
(58)



40



(59)

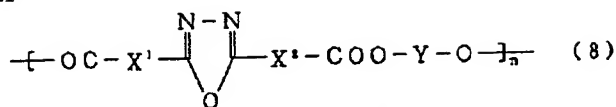
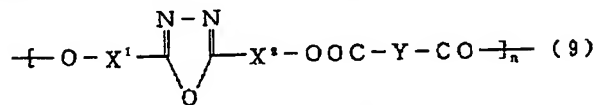


[0048]  
[化17]

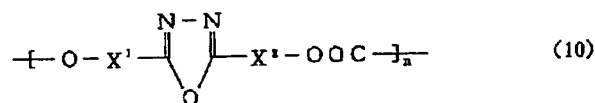
[0049] さらに他の例として化18に示される式  
(8)、式(9)のようなポリエステル、  
[0050]  
[化18]

21

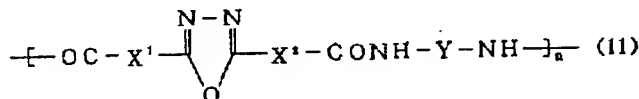
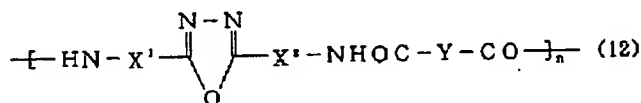
22

〔式中  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 、 $n$  は前記と同じである。〕〔式中  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 、 $n$  は前記と同じである。〕

【0051】 化19に示される式(10)のようなポリ  
カーボネート、 \* 【0052】  
\* 【化19】

〔式中  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $n$  は前記と同じである。〕

【0053】 化20に示される式(11)、(12)の \* 【0054】  
\* 【化20】  
ようなポリアミド、

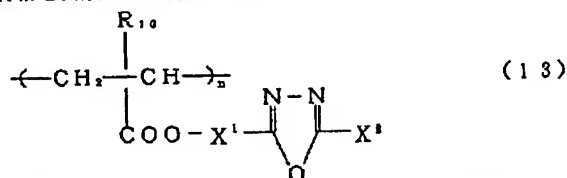
〔式中  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 、 $n$  は前記と同じである。〕〔式中  $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{Y}$ 、 $n$  は前記と同じである。〕

【0055】 あるいはオキサジアゾールのビスフェノール誘導体とジイソシアネート誘導体から得られるポリウレタンなどを挙げることができる。これらの重合体は、通常の良く知られた縮合重合法により合成することができ、必要により再沈澱法などにより精製して用いることができる。オキサジアゾール骨格を側鎖に含む重合体と★

30★しては例えば化21に示される式(13)のようなエチレン性重合体の側鎖にオキサジアゾール骨格を有する重合体を挙げることができる。

【0056】

【化21】



【0057】 〔式中  $\text{R}_{10}$  は炭素数1~3のアルキル基を意味し、 $\text{X}^1$ 、は前記と同じである。 $\text{X}^2$  はフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、ピレニル基、ピリジル基（これらはシアン基、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  の直鎖状または分岐状のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  のアルキルオキシ基により置換されていてよい）を意味する。〕これらの重合体はオキサジアゾール骨格を側鎖に含むエチレン性単量体を重合してもよいし、あるいはエチレン性重合体にオ

キサジアゾール誘導体を反応させてもよい。

【0058】 これら電子移動供与剤は一種だけで用いてもよいし、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明に用いることのできる蛍光物質としては、色素レーザー用の色素、蛍光増白剤、あるいは紫外線照射により蛍光を示す化合物の中から任意に用いることができるが、希薄溶液中での蛍光量子収率が10パーセント以上のものが好ましい。10パーセント以下ではエレクトロルミネッセンス素子としたときに高い発光効率が得

られない。

【0059】このような好ましい蛍光物質の低分子化合物の例として具体的に例示するならば芳香族化合物、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、3, 4-ベンゾフルオランスレン、1, 2-ベンズアンスラセン、2, 3-ベンゾフルオレン、1, 12-ベンゾペリレン、3, 4-ベンゾピレン、4, 5-ベンゾピレン、9, 10-ビス(4-メトキシフェニル)アンスラセン、1-クロロ-9, 10-ジフェニルアンスラセン、クリセン、4, 5-メチレンフェナンスレン、デカサイクレン、1, 2:3, 4-ジベンズアンスラセン、1, 2:5, 6-ジベンズアンスラセン、ペリフランスレン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナンスロリン、フルオランスレン、3-メチルコランスレン、ルブレネ、トリフェニレンなどの縮合多環芳香族化合物、および例えば特開平2-189890号公報に示されるようなペリレン誘導体、6-プロピオニル-2-ジメチルアミノナフタレンや、特開平2-255789号公報に示されるようなナフタレン誘導体などの縮合多環芳香族化合物の誘導体を挙げることができる。

【0060】さらには、例えば以下のような蛍光性クマリン染料が挙げられる。

7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノシクロペンタ(c)-クマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-メチル(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-シアノ(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボ-*t*-ブトキシ(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボエトキシ(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンズイミダゾリル)クマリン、7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルボキシ(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-アセチル(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、3-(2-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、1, 2, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ[9, 9a, 1-gh]キノリジン-10-オン、3-(2-ベンゾチ

アゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-(トリフルオロメチル)-1H, 5H, 11H-(1)ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オン、7-アミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリンなどである。

【0061】他の好ましい低分子蛍光物質の例としては、キサンテン染料がある。キサンテン染料のうち好ましい一つの例は、以下に例示するようなローダミン染料である。

ローダミンB、ローダミン6G、ローダミン6Gバークロレート、ローダミン19バークロレート、ローダミン101内部塩、ローダミン110、ローダミン116バークロレート、ローダミン123、スルフォローダミンB、スルフォローダミン101、などである。

【0062】キサンテン染料のうち好ましいもう一つの例は、フルオレセイン、2', 7'-ジクロロフルオレセインのようなフルオレセイン染料である。他の好ましい低分子蛍光物質の例は、以下に例示するようなステリル色素である。

2-(*p*-ジメチルアミノステリル)キノリン、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)ベンズオキサゾール、4-(*p*-ジメチルアミノステリル)キノリン、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)-6-エトキシキノリン、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)ベンゾチアゾール、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)ナフト(1, 2-d)オキサゾール、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)-3, 3'-ジメチル-3H-インドール、2-(*p*-ジメチルアミノステリル)ナフト(1, 2-d)チアゾール、4-ジシアノメチレン-6-(*p*-ジメチルアミノステリル)-2-メチル-4H-ピラン、

その他の好ましい低分子蛍光物質の例としては、ポリメチン系、オキサジン系、キサンテン系、シアニン系などの色素類、芳香族アミン、芳香族イミンの誘導体、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、1-(9-アントラセニル)-4-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-(4-キノリル)-4-(*p*-ジメチルアミノ)フェニル-1, 3-ブタジエンなどのブタジエン誘導体、アクリジンの誘導体、4, 4'-ビス(5-メチル-2-ベンズオキサゾリル)スチルベンなどのスチルベンの誘導体、1, 3-イソベンゾフランなどのベンゾフラン誘導体、特開平1-242879号公報に示されている、1, 3-ジビレニルプロパンなどのエキサイマーあるいはエキサイブレックス発光を示す化合物、7-(*p*-メトキシベンジルアミノ)-4-ニトロベンズオキサジアゾールなどのベンズオキサジアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾイミダゾール、チアゾール誘導体などの蛍光増白剤、8-ヒドロ

キシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、ルテニウム錯体、希土類錯体およびこれらの誘導体、ベンゾイルトリフルオロアセトン、フロイトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセトンのユーロピウム錯体に代表されるような蛍光性の金属錯体や希土類錯体、あるいはピコリン酸テルビウムなどの希土類塩などを挙げることができる。

【0063】さらに 特開昭63-264692号公報に有用な蛍光物質として示されている物質を用いることもできる。また高分子蛍光物質の例としては、前記低分子蛍光物質を主鎖、側鎖、あるいは末端に含む高分子化合物を挙げることができる。本発明によれば発光層は蛍光物質、正孔移動供与剤、電子移動供与剤により構成されるが、高い発光効率を得るためには、それぞれの化合物を適正に組み合わせることが好ましい。この組み合わせが適正でない場合には、添加した蛍光物質からの発光が得られず、正孔移動供与剤や電子移動供与剤からの発光のみが得られたり、あるいはまったく発光が得られなくなる。

【0064】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は正孔移動供与剤により移動、供与された正孔と電子移動供与剤により移動、供与された電子が蛍光物質を正孔-電子再結合中心として発光するものである。従って、正孔を効率よく注入、移動するには正孔移動供与剤のイオン化ポテンシャルが電子移動供与剤のイオン化ポテンシャルと同じかそれよりも小さいことが望ましく、電子を効率よく注入、移動するには電子移動供与剤の電子親和力は正孔移動供与剤の電子親和力と同じかそれよりも大きいことが望ましい。同時に、蛍光物質のイオン化ポテンシャルが正孔移動供与剤のイオン化ポテンシャルと同じかそれよりも小さく、さらに蛍光物質の電子親和力が電子移動供与剤の電子親和力と同じかそれよりも大きいときに効率よく蛍光物質からの発光が得られると推定している。それぞれの化合物のイオン化ポテンシャル、電子親和力は、溶液中での酸化還元電位から求めることができ、それを指標にして各化合物を適正に組み合わせることができる。

【0065】さらにこれらを発光層として用いるには、正孔移動供与剤と電子移動供与剤あわせて100重量部に対して蛍光物質は0.01重量部以上20重量部以下が好ましく、電子移動供与剤と正孔移動供与剤は、重量比で95:5ないし5:95が好ましい。蛍光物質が0.01重量部未満では蛍光物質の量が少ないため高い発光率が得られず、20重量部より多いと蛍光物質の濃度消光によりやはり高い発光効率を得られない。

【0066】本発明における発光層には、蛍光物質、正孔移動供与剤、電子移動供与剤が含まれていればよいが、発光層を溶液からの塗布により形成する場合には必要に応じて高分子結着剤を用いてもよい。高分子結着剤としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリス

チレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルフォン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等の溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等の硬化性樹脂を用いることができる。高分子結着剤を用いる場合には、蛍光物質、正孔移動供与剤および電子移動供与剤をあわせて1重量部に対し1重量部以下が好ましい。1重量部以上用いた場合には正孔および電子の移動能が低下し高い発光効率を得られなくなる。

【0067】発光層の厚さはいずれの場合においても50Å以上1μm以下が好ましく、最適には5000Å以下がより好ましい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を作るには、陽極のうに発光層である有機層を形成しさらにその上に陰極を形成すればよく、あるいはその逆の順序でもよい。発光層は蒸着などにより形成してもよいし、必要に応じて結着剤を用いて溶液からの塗布により形成してもよい。溶液からの塗布により形成する場合には、たとえばキャスト法、ブレードコート法、浸漬塗法、スピンコート法、スプレイコート法、ロール塗法などの通常よく知られた塗工法により行なうことができる。

【0068】陽極としては絶縁性支持体上の形成された透明あるいは不透明な導電性物質が用いられるが、陰極が不透明な場合には陽極は透明である必要がある。好ましい例としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性酸化物あるいは金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどを挙げることができる。

【0069】陰極として好ましいのは例えばインジウム、銀、アルミニウム、鉛、マグネシウム、ランタン、ユーロピウム、イッテルビウムなどの金属や希土類単体、あるいはこれらを複合して形成した半透明または不透明電極が挙げられる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記必須構成成分以外にさらに、別の層として正孔注入輸送層および/または正孔阻止層、電子注入層を設けてもよい。

【0070】正孔注入輸送層は陽極と発光層の間に設ける層であり、陽極から正孔が注入され易くし、さらに注入された正孔を発光層まで輸送する層であって正孔輸送性化合物を用いることができるが、発光層で発生した光に対して透過性であることが望ましい。正孔注入輸送層に用いることができる正孔輸送性化合物としては、本発明の正孔移動供与剤として用いることができる化合物はすべて用いることができ、さらには以下のようなP型無



機半導体も用いることができる。非晶質あるいは微結晶の $\text{Si}$ 、 $\text{Si}_{1-x}\text{Cr}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{ZnTe}$ などである。

【0071】これらは、正孔輸送性化合物単体またはこれらを結着剤樹脂中に溶解、分散させた形で用いられ、蒸着やスパッターあるいは電解反応などにより形成してもよいし、必要に応じて高分子結着剤を用いて塗布で形成してもよい。結着剤樹脂としては、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリシランなどの一般的な高分子重合体を用いることができる。

【0072】正孔注入輸送層は必ずしも1層である必要はなく必要であれば2層以上積層してもよい。厚さはピンホールを生じない程度に薄い方が好ましく、通常 $1\mu\text{m}$ 以下の厚みで用いられる。正孔阻止層、電子注入層は、発光層と陰極の間に設けるが、正孔阻止層、電子注入層を設けない場合には発光に寄与せず、発光層内を通過してゆく正孔を発光層内にとじ込め、発光に寄与させることにより高い発光効率を得ることを可能にするために設ける層であって、任意の電子輸送性化合物を用いることができるが、正孔阻止層、電子注入層に用いる化合物の第一酸化電位が正孔移動供与剤の第一酸化電位と同じかそれより大きいとき特にその効果が顕著である。

【0073】正孔阻止層、電子注入層に用いられる電子輸送性化合物としては、有機化合物あるいは金属錯体など、本発明の電子移動供与剤として用いることのできる化合物はすべて用いることができ、さらには以下のような $n$ 型の無機半導体も用いることができる。 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$  ( $n$ 型)、 $\text{Si}_{1-x}\text{Cr}$ 、単結晶シリコンあるいはアモルファスシリコンなどである。

【0074】正孔阻止層、電子注入層は電子輸送性化合物単体あるいはこれらを高分子結着剤中に溶解、分散させた形で用いられ、蒸着やスパッターあるいは電解反応などにより形成してもよいし、必要に応じて高分子結着剤を用いて塗布で形成してもよい。結着剤としては正孔注入輸送層に用いられる結着剤と同様の樹脂の中から選択することができる。結着剤の使用量は特に制限はないが電子輸送性化合物1重量部に対し100重量部以下が好ましい。正孔阻止層、電子注入層は必ずしも1層である必要はなく必要であれば2層以上に積層してもよいが、その厚さは50Å以上 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0075】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、液晶ディスプレイのバックライトや複写機用除電光源、計器類のパイロットランプなどの面発光光源として、壁掛けテレビなどのフラットパネルディスプレイ、車載用ディスプレイなど各種の表示素子、あるいはビデオカメラのファインダー内の発光光源、自転車用方向指示機やテールランプ、腕時計文字盤用ライト、玩具用発光素子、広告用面発光光源、道路工事用夜間表示灯など

通常の発光素子が使用される用途に用いることができる。

【0076】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0077】

【実施例1】ITOガラス〔HOYA(株)製〕を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置〔PL-10-110 センエンジニアリング(株)製 商品名〕で5分間洗浄した。このITOガラス上に、正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)〔Luvican M170 BASF社製 商品名〕1重量部、電子移動供与剤として2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール〔ブチル-PBD(株)同仁化学研究所製 商品名〕1重量部、蛍光物質として3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン(クマリン7) 0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により1000Åの厚さに発光層を形成した。ついでその上に陰電極として金属マグネシウムをシャドーマスクを介して0.1 $\text{cm}^2$ の面積に蒸着し、素子の面積を規定した。このようにして作製した素子にITOガラスを陽極として直流電圧を印加すると緑色光を発した。その輝度は21V, 10mA/ $\text{cm}^2$ において200 $\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0078】

【比較例1】実施例1において電子移動供与剤としてのブチル-PBDを用いず、ポリ(N-ビニルカルバゾール)2重量部、クマリン7、0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により1000Åの厚さに発光層を形成する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、40V, 10mA/ $\text{cm}^2$ において20 $\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度した示さなかった。

【0079】

【比較例2】実施例1において正孔移動供与剤としてのポリ(N-ビニルカルバゾール)を用いず、かわりに高分子結着剤としてポリエステル樹脂〔パイロン-200、東洋紡績(株)製 商品名〕1重量部、ブチル-PBD1重量部、クマリン7、0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液を用いて1000Åの厚さに発光層を形成する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、38V印加したとき1mA/ $\text{cm}^2$ の電流しか流れず、この時の輝度は2 $\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0080】

【実施例2】正孔移動供与剤としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, -1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、電子移動供与剤としてブチル-PBD、蛍光物質としてクマリン7を用

い、それぞれの重量比が1:1:0.01になるよう $3 \times 10^{-4}$  トールの真空度でそれぞれのるつぼの温度を調整し、実施例1と同様に処理したITOガラス上に同時に蒸着し、1500Åの厚さに発光層を設けたのち実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は、18V、10mA/cm<sup>2</sup>において200cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を示した。

## 【0081】

【実施例3】正孔移動供与剤としてα-(4-メトキシフェニル)-4-N,N'-ジフェニルアミノ-(4'-メトキシ)スチルベン、電子移動供与剤として2-(1-ナフチル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、蛍光物質としてペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-ビス-(2',6'-ジイソプロピルアニリド)を用い、それぞれの重量比が50:50:0.01になるようにする以外は、実施例2と同様にして素子を作製した。この素子は、15V、50mA/cm<sup>2</sup>において50cd/m<sup>2</sup>の黄橙色の発光を示した。

## 【0082】

【実施例4】正孔移動供与剤として1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン、電子移動供与剤として1,1,4,4-テトラフェニルプタジエン、蛍光物質として1,6,7,12-テトラフェノキシ-N,N'-2,6-ジイソプロピルフェニルペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸ジイミドを用い、それぞれの重量比が50:50:20になるようにする以外は、実施例2と同様にして素子を作製した。この素子は、22V、80mA/cm<sup>2</sup>において100cd/m<sup>2</sup>の赤色の発光を示した。

## 【0083】

【実施例5】正孔移動供与剤としてp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-ジフェニルヒドラゾン、電子移動供与剤として4,5-ジメトキシナフタレン-1,8-ジカルボン酸-(2'-プロピル)ベンチルイミド、蛍光物質として7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリンを用い、それぞれの重量比が75:25:1になるようにする以外は、実施例2と同様にして素子を作製した。この素子は、23V、20mA/cm<sup>2</sup>において150cd/m<sup>2</sup>の青緑色の発光を示した。

## 【0084】

【実施例6】正孔移動供与剤としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、電子移動供与剤として2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、蛍光物質として1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-9-アセチル(1)ベンゾピラノ(9,9a,1-g h)キノリジン-10オンを用い、それぞれの重量比が40:60:3になるようにする以外は、実施例2と同様にして素子を作製した。この素子

は、15V、20mA/cm<sup>2</sup>において150cd/m<sup>2</sup>の青緑色の発光を示した。

## 【0085】

【実施例7】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)75重量部、電子移動供与剤としてブチル-PBD5重量部、蛍光物質として1,3-ジビニルプロパン20重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からのスピンコート法により、950Åの厚さの発光層を形成する以外は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子は17V、5mA/cm<sup>2</sup>において60cd/m<sup>2</sup>の青色の発光を示した。

## 【0086】

【実施例8】正孔移動供与剤としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン22.5重量部、電子移動供与剤としてブチル-PBD22.5重量部、蛍光物質としてナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸-ビス-(2',6'-ジイソプロピルアニリド)5重量部、さらに高分子結着剤としてポリエステル樹脂(バイロン-200、東洋紡績(株)製 商品名)50重量部を用いる以外は実施例7と同様にして素子を作製した。この素子は、22V、20mA/cm<sup>2</sup>において30cd/m<sup>2</sup>の青色の発光を示した。

## 【0087】

【実施例9】正孔移動供与剤としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル4,4'-ジアミン10重量部およびポリ(N-ビニルカルバゾール)40重量部、電子移動供与剤として2-(1-ナフチル)-5-フェニルオキサゾール50重量部、蛍光物質としてローダミン6G、1重量部を用いる以外は、実施例7と同様にして素子を作製した。この素子は、16V、10mA/cm<sup>2</sup>において50cd/m<sup>2</sup>の赤橙色の発光を示した。

## 【0088】

【実施例10】正孔移動供与剤としてポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメチルメタクリレート)50重量部、電子移動供与剤として2,5-ビス(5'-tert-ブチルベンゾオキサゾリル(2'))チオフェン50重量部、蛍光物質として3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)1重量部を用いる以外は、実施例7と同様にして素子を作製した。この素子は、23V、50mA/cm<sup>2</sup>において600cd/m<sup>2</sup>の赤橙色の発光を示した。

## 【0089】

【実施例11】実施例1と同様に洗浄したITOガラス上に1,1-ジ(4,4'-ジエトキシフェニル)-N,N'-ジ(4,4'-ジメトキシフェニル)エナミン50重量部、スチレン化アルキッド樹脂(スチレゾール4250、大日本インキ(株)製商品名)50重量部を含むトルエン溶液からの浸漬塗工法により400Åの厚

さに塗膜を設けた後、100℃で30分加熱し硬化させ、正孔注入輸送層とした。この上に、正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)30重量部、電子移動供与剤としてブチル-PBD70重量部、蛍光物質として1,2,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-9-カルボキシ[1]ベンゾピラノ(9,9a,1-gh)キノリジン-10-オン1重量部を用い、スピンコート法により155Åの厚さの発光層を設け、実施例1と同様にして陰電極を設け素子を作製した。この素子は、13V、10mA/cm<sup>2</sup>において230cd/m<sup>2</sup>の青緑色の発光を示した。

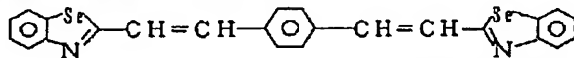
[0090]

【実施例12】実施例1と同様にして洗浄したITOガラス上の正孔注入輸送層として銅フタロシアニン〔東洋インキ(株)製〕を、 $3 \times 10^{-6}$ トールの真空度で300Åの厚さに蒸着した。この上にポリ(N-ビニルカルバゾール)50重量部、ブチル-PBD50重量部、蛍光物質として2',7'-ジクロロフルオレセイン1重量部からなる1,2-ジクロロエタン溶液を用いて300Åの厚さに発光層を設けた。さらにこの上にトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体を $3 \times 10^{-6}$ トールの真空度で300Åの厚さに蒸着し正孔阻止層を設けたのち実施例1と同様にして陰電極を設け素子を作製した。この素子は10V、10mA/cm<sup>2</sup>において70cd/m<sup>2</sup>の黄色の発光を示した。

[0091]

【実施例13】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)55重量部、蛍光物質としてクマリン6,1重量部、電子移動供与剤として化22に示すビニレン化合物45重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は31cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る電圧は11.2Vであった。

【0092】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管保管したところ、20日後でも発光層に結晶化は見られなかつた。



[0100]

【比較例3】実施例13～15に対する比較例として電子移動供与剤を含まない素子を作製した。具体的には正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)99重量部、蛍光物質としてクマリン6,1重量部を用いて実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は1cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は25.5Vであった。

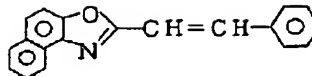
[0101]

【実施例16】正孔移動供与剤としてポリ(4-ジフェニルアミノフェニルメチルメタクリレート)94重量部、

＊つた。

[0093]

[化22]



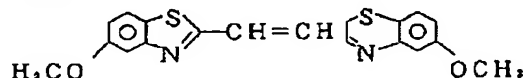
[0094]

【実施例14】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)55重量部、蛍光物質としてクマリン6,1重量部、電子移動供与剤として化23に示すビニレン化合物45重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は15cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は13.3Vであった。

【0095】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかつた。

[0096]

[化23]



[0097]

【実施例15】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)55重量部、蛍光物質としてクマリン6,1重量部、電子移動供与剤として化24に示すビニレン化合物45重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は10cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は15.4Vであった。

【0098】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかつた。

[0099]

[化24]

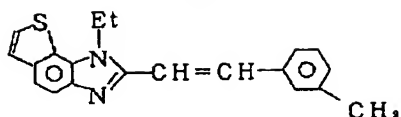
部、蛍光物質としてクマリン6,20重量部、電子輸送性化合物として化25に示すビニレン化合物6重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は3cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は22.2Vであった。

【0102】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかつた。

[0103]

[化25]

33



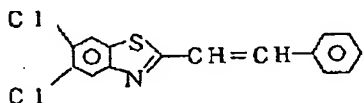
【0104】

【実施例17】正孔移動供与剤としてポリ(3,6-ジブロム-N-ビニルカルバゾール)95重量部、蛍光物質としてクマリン6、0.01重量部、電子移動供与剤として化26に示すビニレン化合物5重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は3cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は20.4Vであった。

【0105】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかった。

【0106】

【化26】



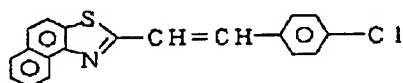
【0107】

【実施例18】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)5重量部、蛍光物質としてクマリン6、0.01重量部、電子移動供与剤として化27に示すビニレン化合物95重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は3cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は22.3Vであった。

【0108】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかった。

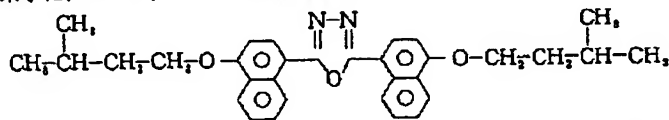
【0109】

【化27】



【0110】

【実施例19】正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)6重量部、蛍光物質としてクマリン6、20重量部、電子移動供与剤として化28に示すビニレン化合物94重量部を用いる以外は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、5mA/cm<sup>2</sup>の電流\*



【0119】

【実施例23】電子移動供与剤として化31に示すオキ

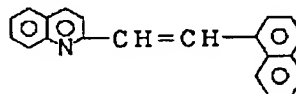
34

\*を流すと緑色に発光し、そのときの輝度は2cd/m<sup>2</sup>であった。また30cd/m<sup>2</sup>の輝度を得る為の電圧は23.4Vであった。

【0111】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかった。

【0112】

【化28】



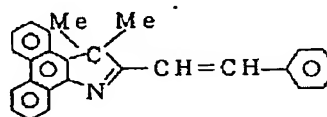
【0113】

【実施例20】正孔移動供与剤としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、蛍光物質としてクマリン6、電子移動供与剤として化29に示すビニレン化合物を用い、それぞれの重量比が1:0.01:1になるようにする以外は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子は、10V、5mA/cm<sup>2</sup>において150cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を示した。

【0114】この素子は作製後窒素雰囲気中に保管したところ20日後でも発光層に結晶化は見られなかった。

【0115】

【化29】



【0116】

【実施例21】電子移動供与剤として2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール45重量部を用いる以外は実施例13と同様にして素子を作製した。この素子は、11V、10mA/cm<sup>2</sup>において180cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を示した。

【0117】

【実施例22】電子移動供与剤として化30に示すオキサジアゾール誘導体45重量部を用いる以外は実施例13と同様にして素子を作製した。この素子は、12V、10mA/cm<sup>2</sup>において250cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を示した。

【0118】

【化30】

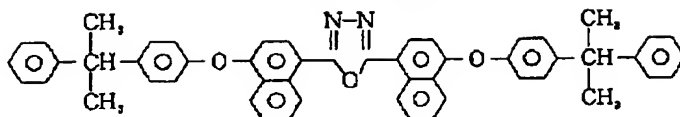
サジアゾール誘導体45重量部を用いる以外は実施例13と同様にして素子を作製した。この素子は、12V、

35

10 mA/cm<sup>2</sup> において400 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発  
光を示した。

\* [0120]

\* [化31]

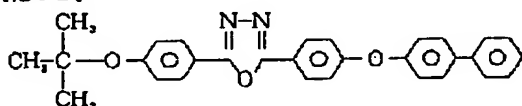


[0121]

【実施例24】電子移動供与剤として化32に示すオキ  
サジアゾール誘導体45重量部を用いる以外は実施例1  
3と同様にして素子を作製した。この素子は、12 V、  
10 mA/cm<sup>2</sup> において410 cd/m<sup>2</sup> の緑色の発  
光を示した。

[0122]

[化32]

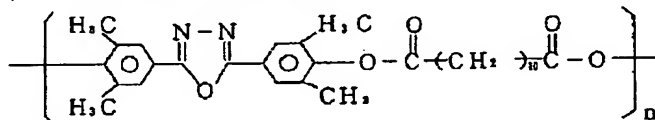


[0123]

【実施例25】正孔移動供与剤としてN-イソプロピル  
カルバゾール1重量部、電子移動供与剤として2, 5-  
ビス(4, 4'-ジフルオロ-1-ナフチル)-1,  
3, 4-オキサジアゾールと2, 2-ビス(4-ヒドロ  
キシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から得ら  
れるポリエーテル1重量部、蛍光物質としてクマリン  
6, 0.02重量部を含むクロロホルム溶液からの浸漬  
塗工により1000 Åの厚さに発光層を形成する以外は  
実施例1と同様にして素子を作製した。この素子に、1  
2 V、10 mA/cm<sup>2</sup> において460 cd/m<sup>2</sup> の緑  
色の発光を示した。

[0124]

【実施例26】正孔移動供与剤としてN-イソプロピル  
カルバゾール1重量部、電子移動供与剤として2, 5-  
ビス(4, 4'-ジフルオロ-1-ナフチル)-1, 3,  
4-オキサジアゾールと1, 1-ビス(4-ヒドロキシ※



【0130】1重量部を電子移動供与剤として用い、N-  
フェニルカルバゾール1重量部を正孔移動供与剤とし  
て、クマリン6, 0.01重量部を蛍光物質として用  
い、実施例25と同様にして素子を作製した。この素子  
は、13 V、10 mA/cm<sup>2</sup> において520 cd/m<sup>2</sup>

の輝度で緑色光を発した。

[0131]

[実施例29]

[0132]

[化35]

36

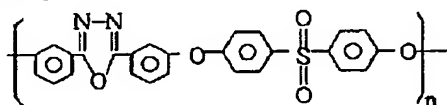
※フェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)から得  
られるポリエーテル1重量部、蛍光物質としてペリレン  
0.02重量部を用い実施例25と同様にして素子を作  
製した。この素子は、18 V、40 mA/cm<sup>2</sup> におい  
て300 cd/m<sup>2</sup> の青色光を発した。

[0125]

[実施例27]

[0126]

[化33]



20

【0127】化33で示されるポリエーテル95重量部  
を電子移動供与剤として、正孔移動供与剤としてN,  
N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニ  
ル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン5重  
量部、蛍光物質として2-(p-ジエチルアミノスチリ  
ル)ナフト[1, 2-d]チアゾール、5重量部を用い  
て実施例25と同様にして素子を作製した。この素子  
は、16 V、12 mA/cm<sup>2</sup> において200 cd/m<sup>2</sup>  
の輝度で緑色光を発した。

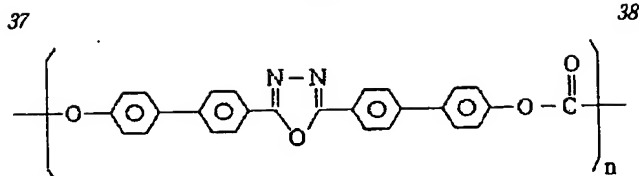
30

[0128]

【実施例28】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオ  
キサジアゾール誘導体とデカージカルボン酸クロリドか  
ら合成される化34で示されるポリエステル

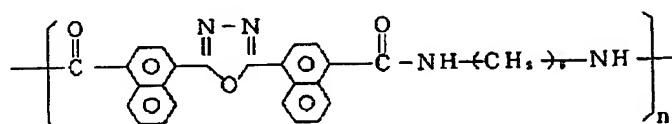
[0129]

[化34]



【0133】化35で示されるポリカーボネート1重量部を電子移動供与剤として用いる以外は実施例25と同様にして素子を作製した。この素子は、10V、12mA/cm<sup>2</sup>において550cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

\* 【0134】  
【実施例30】  
【0135】  
【化36】



【0136】化36で示されるポリアミド1重量部を電子移動供与剤として用いる以外は実施例25と同様にして素子を作製した。この素子は、13V、10mA/cm<sup>2</sup>において200cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0137】

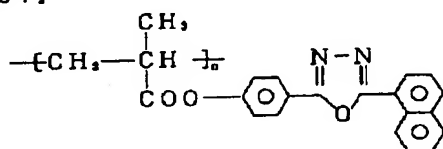
【実施例31】電子移動供与剤として実施例25で用いたポリエーテル5重量部、正孔移動供与剤としてポリ(N-ビニルカルバゾール)95重量部、蛍光物質としてクマリン6、1重量部を用いて実施例25と同様にして素子を作製した。この素子は、17V、15mA/cm<sup>2</sup>において260cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0138】

【実施例32】電子移動供与剤として

【0139】

【化37】



【0140】化37で示される重合体1重量部を用いる以外は実施例25と同様にして素子を作製した。この素子は、12V、10mA/cm<sup>2</sup>において450cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0141】

【実施例33】正孔移動供与剤として2,5-ビス(4

ージエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール1重量部、蛍光物質として2-(p-ジエチルアミノスチリル)ナフト[1,2-d]チアゾール[NK-1886、日本感光色素研究所(株)製 商品名]0.02重量部を用いる以外は実施例25と同様にして素子を作製した。この素子は、15V、80mA/cm<sup>2</sup>において300cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0142】

【実施例34】正孔移動供与剤としてα-(4-メトキシフェニル)-4-N,N-ジフェニルアミノ-(4'-メトキシ)スチルベンを用いる以外は実施例33と同様にして素子を作製した。この素子は、14V、50mA/cm<sup>2</sup>において30cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0143】

【実施例35】正孔移動供与剤として9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセンを用いる以外は実施例33と同様にして素子を作製した。この素子は、18V、32mA/cm<sup>2</sup>において160cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色光を発した。

【0144】

【発明の効果】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率が良好で十分な輝度が得られ、安価でかつ製造容易な有機エレクトロルミネッセンス素子である。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、優れた保存安定性を示し、電子移動供与剤としてビニレン化合物を用いた場合、特に優れた保存安定性を有する。